

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-281253

(43)Date of publication of application : 07.10.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-071569

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 17.03.2003

(72)Inventor : INADA FUMI

NAKAJIMA MOTOE

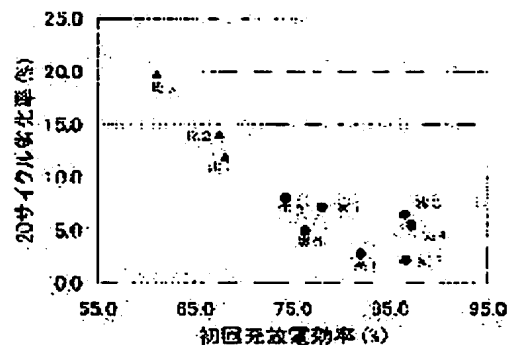
UCHIKAWA TERUO

(54) CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS SYSTEM LITHIUM SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURING METHOD AND NONAQUEOUS SYSTEM LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a cathode active material for a nonaqueous system lithium secondary battery excellent in charge and discharge cycle characteristics with high electrode density, the cathode active material, and the lithium secondary battery.

SOLUTION: In the nonaqueous system lithium secondary battery with a complex oxide composed of lithium and transition metal as the cathode active material, the cathode active material is expressed in a composition formula: $\text{Li}_a\text{M}_x\text{N}_y\text{M}_z\text{O}_2$ [M=at least either of Co, Al] and is a compound having a lamellar crystal structure of: $x+y+z=1$ within a range of $1 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.65$, $0.3 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.65$. Moreover, initial charge and discharge efficiency with the cathode active material as a cathode and with lithium metal as an anode is 70% or more.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-281253

(P2004-281253A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

5 H O 2 9

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

5 H O 5 0

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-71569 (P2003-71569)
 (22) 出願日 平成15年3月17日(2003.3.17)

(71) 出願人 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区芝浦一丁目2番1号
 (72) 発明者 稲田 ふみ
 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金
 属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
 (72) 発明者 中嶋 源衛
 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金
 属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
 (72) 発明者 内川 晃夫
 鳥取県鳥取市南栄町70番地2号 日立金
 属株式会社鳥取工場内

最終頁に続く

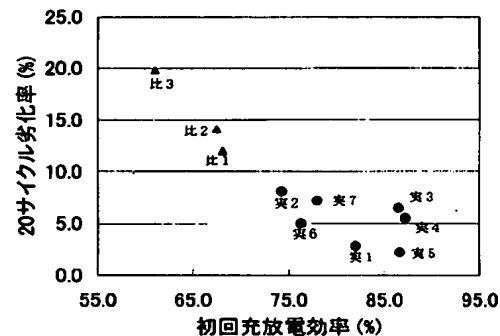
(54) 【発明の名称】 非水系リチウム二次電池用正極活物質とその製造方法及びその正極活物質を用いた非水系リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクル特性に優れ、かつ電極密度が高い非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法及びその正極活物質並びにリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム及び遷移金属からなる複合酸化物を正極活物質とする非水系リチウム二次電池において、前記正極活物質は、組成式 $Li_a Mn_x Ni_y M_z O_2$ [$M = Co, Al$ のうち少なくとも一種] で表され、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.35 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.65$ の範囲でかつ $x + y + z = 1$ の層状結晶構造を有する酸化物であって、前記正極活物質を正極、リチウム金属を負極としたときの初回充放電効率が70%以上である非水系リチウム二次電池用正極活物質。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム及び遷移金属からなる複合酸化物を正極活物質とする非水系リチウム二次電池において、前記正極活物質は、組成式 $Li_a Mn_x Ni_y M_z O_2$ [$M = Co, Al$ のうち少なくとも一種] で表され、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.35 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.65$ の範囲でかつ $x + y + z = 1$ の層状結晶構造を有する酸化物であって、前記正極活物質を正極、リチウム金属を負極としたときの初回充放電効率が 70% 以上であることを特徴とする非水系リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記正極活物質は、組成式 $Li_a Mn_x Ni_y M_z O_2$ [$M = Co, Al$ のうち少なくとも一種] で表され、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.35 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲でかつ $x + y + z = 1$ の層状結晶構造を有する酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の非水系リチウム二次電池用正極活物質。

10

【請求項 3】

前記正極活物質は一次粒子と、一次粒子が凝集した二次粒子とからなる粉体で、その粒度分布が $0.5 \mu m \sim 20 \mu m$ 、平均粒径 D_{50} が $1.8 \mu m \sim 7 \mu m$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の非水系リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

層状結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物からなる非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法において、リチウム化合物と前記請求項 1 乃至 3 記載の遷移金属化合物を湿式混合し、乾燥させて顆粒状にし、大気中、窒素雰囲気中あるいは酸素雰囲気中にて $850^\circ C$ 以上 $1100^\circ C$ 以下の温度で焼成を行った後、解砕し、その後大気中、窒素雰囲気中あるいは酸素雰囲気中にて $500^\circ C$ 以上 $800^\circ C$ 以下の温度で熱処理を行うことを特徴とする非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

20

【請求項 5】

前記乾燥を、スプレードライヤを用いた噴霧乾燥とし、顆粒状にすることを特徴とする請求項 4 記載の非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】

前記解砕を、樹脂でコートしたボールをメディアとして用いて行うことを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

30

【請求項 7】

請求項 1 乃至 3 の正極活物質または請求項 4 乃至 6 記載の正極活物質の製造方法を用いて構成されたことを特徴とする非水系リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、層状結晶構造を有するリチウムと遷移金属の複合酸化物（以下層状リチウム遷移金属酸化物と記す）を用いたリチウム二次電池用正極活物質とその製造方法、並びにこれら正極活物質と製造方法を用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

40

【従来の技術】

近年、携帯電話やノート型コンピュータの高性能化及び急激な普及に伴って、これらに用いる二次電池に関して小型、軽量化、高容量の要望が高まってきている。リチウム二次電池はニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池に比べて電池電圧が高く、高エネルギー密度で、上記の分野で急速に普及している。また最近の環境問題を背景に、電気自動車やハイブリッド自動車のモータ駆動用電源としても期待されている。特にハイブリッド自動車のエネルギー貯蔵用としては高い出力密度が必要であり、高出力放電特性と高いサイクル安定性が要求されている。

【0003】

リチウム二次電池は正極、負極およびセパレータを容器内に配置し、有機溶媒による非水

50

電解液を充たして構成されている。正極はアルミニウム箔等の集電体に正極活物質を塗布し加圧成形したものである。このリチウム二次電池の正極活物質としては、 α - NaFeO_2 構造を有するコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、スピネル型構造を有するマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) などに代表されるようなリチウムと遷移金属の複合酸化物（以下、リチウム遷移金属酸化物と言うことがある。）の粉体が主として用いられ、例えば特許文献1にはその製法が詳しく開示されている。これら正極活物質の合成は一般にリチウム化合物 (Li_2CO_3 、 LiOH 等) 粉末と遷移金属化合物 (MnO_2 、 NiO 、 Co_3O_4 等) 粉末を混合し、乾燥、焼成した後、解砕してリチウム遷移金属酸化物とする方法が広く採用されている。

正極活物質を集電体に塗布する際には、正極活物質に重量比で数%～数十%程度の炭素粉を混ぜ、さらにPVdF（ポリフッ化ビリニデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等の結着材と混練してペースト状にして、集電体箔上に厚み $20\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ に塗布、乾燥、プレス工程を経て正電極が作られている。

【0004】

上記正極活物質は、電気伝導率が 10^{-1} ～ 10^{-6}S/cm^2 で一般の導体と比べ低く、アルミニウム集電体と正極活物質間の電気伝導度および電氣的接触状況は、電池のサイクル特性、放電レート特性に大きな影響を与える。そこで、アルミニウム集電体と正極活物質間もしくは活物質相互間の電気伝導率を更に高めるように、正極活物質よりも電気伝導率の高い炭素粉等の導電助材が使用されることが多い。

ここで、正極活物質を集電体箔に塗布形成した後の正極活物質の粒形態を見ると、活物質粒子はサブミクロンオーダーの一次粒子と一次粒子が凝集した二次粒子から成っている。通常、その粒形態は様々な大きさと形状を持ち、さらに凝集の仕方により二次粒子径も $0.1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 程度のバラツキがあり、その分布にも均一性が見られなかった。そして、正極活物質としては、専ら粉砕して粒径を細かくし比表面積を大きくした状態で、電極表面に塗布するなどの試みがなされている。

【0005】

また、リチウム遷移金属酸化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ を正極活物質とした非水系リチウム二次電池については、特許文献2に放電容量の改善に関する事柄が述べられている。

【0006】

【特許文献1】

特開平8-17471号公報

【特許文献2】

特許第3244314号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献2の層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として用いた場合は、充放電時に結晶構造が大きく変化することにより、結晶構造が少しずつ破壊され、この結果放電容量が小さくなる、という課題を有している。特許文献2ではAl、Mn等の金属を添加することにより結晶構造の変化を低減して、放電容量を増大させることができる点が詳細に説明されている。しかしながら、サイクル特性の向上については、具体的な記述がなされていない。

【0008】

また、上記の従来技術において、通常のリチウム塩粉末と遷移金属化合物を混合し、焼成する方法で合成された正極活物質粒子は、サブミクロンオーダーの一次粒子が凝集した二次粒子から構成されている。このため二次粒子の粒径が $0.1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ と幅広く、そのまま電極に塗布すると、電極密度は上がるものの、アルミニウムの集電体と正極活物質間もしくは活物質相互間の電気伝導性が悪く、放電電流を大きくすると、内部抵抗のため放電容量がおちる。このため、正極活物質を粉砕して粒径および比表面積を制御することが行われるのであるが、この方法だと放電電流を大きくしたときの重量当たりの容量は改善するものの、電極密度が小さくなり、体積当たりの容量、すなわち体積効率が低下

10

20

30

40

50

する。ハイブリッド自動車等の二次電池としては、軽量化のための重量効率だけでなく、小型化のための体積効率の向上が求められる。

【0009】

以上のことより本発明は、層状結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として用いて、充放電サイクル特性に優れ、かつ電極密度が高い非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法及びその正極活物質並びにこれらを用いたリチウム二次電池を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合後、焼成、粉碎、熱処理及び分級という工程を経て製造した層状リチウム遷移金属酸化物を正極活物質として用いた場合に、良好なサイクル特性を有し、高電極密度を得るものである。

即ち、本発明の非水系リチウム二次電池用正極活物質は、組成式 $Li_a Mn_x Ni_y M_z O_2$ [$M = Co, Al$ のうち少なくとも一種] で表され、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.35 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.65$ の範囲でかつ $x + y + z = 1$ の層状結晶構造を有する酸化物であり、前記正極活物質を正極、リチウム金属を負極としたときの初回充放電効率が70%以上であることを特徴としている。

また、組成式 $Li_a Mn_x Ni_y M_z O_2$ [$M = Co, Al$ のうち少なくとも一種] で表される前記正極活物質は、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.35 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲でかつ $x + y + z = 1$ の層状結晶構造を有する酸化物であることがさらに望ましいことを見出した。

本発明の正極活物質は、下記する製造方法において一つは焼成温度が関与していると考えられ、特に850℃以上1100℃以下のとき、リチウム金属を負極としたときの初回充放電効率が70%以上となり、20サイクル後の劣化率が10%以下となることを見出し、本発明に至った。さらに初回充放電効率が80%以上であることが望ましい。

【0011】

また、本発明の正極活物質は一次粒子と、一次粒子が凝集した二次粒子とからなる粉体で、その粒度分布が $0.5 \mu m \sim 20 \mu m$ で、且つ平均粒径 D_{50} が $1.8 \mu m \sim 7 \mu m$ の範囲にあることを特徴とするものである。これは上記した従来例のように正極活物質を粉碎して粒径および比表面積を制御したものであっても、粒度分布が小さな粒径に集中する場合、小さな粒子間では反発の静電気が働くことから粒子同士が反発し合い密にならず疎の部分が生じる。このことから結果的に粒子が嵩張ってしまい電極密度を高くすることが出来ないものであった。そこで本発明は適度な粒度分布の範囲を規定し、粒度分布を制御することにより高電極密度を得るものである。

ここで粒子の径が $0.5 \mu m$ より小さい場合は、電極密度が低下し、実用的ではない。一方、 $20 \mu m$ より大きい粒子が多く含まれていると電極密度は高まるが、ペースト状態で塗布した膜がかすれたり偏ったりして均一な塗膜が得られないため、好ましくなく、電極特性も悪くなる。また、平均粒径が $1.8 \mu m$ 以下であれば、粒度分布が小さな粒径に集中することになり、上述のとおり電極密度が低下する。平均粒径が $7 \mu m$ 以上では、実質的に $20 \mu m$ 以上の粒子が含まれることになり、好ましくない。このように粒度分布を制御することにより電極密度を高めることができ、電池の体積効率を高め、小型化が可能になる。

これについては下記の製造方法において、焼成後の解砕を樹脂でコートしたボールをメディアとして用いて行うことにより、 $0.5 \mu m$ 以下の微粉が増えず、粒度分布及び平均粒径 D_{50} の制御が可能になり好ましいことが知見された。

【0012】

本発明の正極活物質の製造方法は、リチウム化合物と遷移金属化合物の複合酸化物で、層状結晶構造を有する正極活物質を製造する過程において、前記リチウム化合物と遷移金属化合物を所定割合で秤量し、この混合物を混合後、焼成して得た複合酸化物を粉碎し、熱処理することを特徴とするものである。

10

20

30

40

50

ここで本発明の正極活物質の製造工程において、乾燥工程は、スプレードライヤによる噴霧乾燥とすることが望ましい。噴霧乾燥とは、微粒化装置を用いて乾燥室に微粒化した原料スラリーを供給し、熱風を接触させて瞬時に乾燥し、顆粒状の粉末を得ることができるものであり、均一な組成の混合粉が得られることが特長である。また、前記焼成工程は、大気中、窒素雰囲気中あるいは酸素雰囲気中において850～1100℃で行うことが望ましく、この焼成は複数回にわたって行っても良い。850℃未満の温度で焼成した場合は焼結がほとんど進行せず、また1100℃を超える温度で焼成した場合は粒子同士がくっついて解砕できなくなるためである。この焼成を適切な条件下で行うことにより初回充放電効率を高くできるのである。この焼成の後、解砕を樹脂でコートしたボールをメディアとして用いて行うことにより、粒度分布及び平均粒径D50の制御が可能になる。そして、再び大気中、窒素雰囲気中あるいは酸素雰囲気中で500～800℃の熱処理を行うものである。この熱処理工程は、解砕工程で結晶が受けた物理的衝撃によるダメージを修復し、電池特性を改善するためのもので、500℃未満ではその効果が少なく、800℃を超えると焼結が進行し、粒径に影響を及ぼすので好ましくない。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。なお、本発明は以下に述べる実施例に限定されるものではない。

まず、図1のフローチャートにより本発明の非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法を説明する。

まず工程1で原料として、焼成によって酸化物となる遷移金属、例えばコバルト、ニッケル、マンガンの化合物（例えば Co_3O_4 、 CoO 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnCO_3 ）のうち少なくとも一種と焼成によって酸化物となるリチウム化合物（例えば Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiCl ）とを所定の割合で秤量する。

これらの原料粉末を工程2で溶媒液である水を加えて攪拌してスラリーを作製し、ボールミルを用いて原料を混合及び粉砕する。尚、スラリーを作製する際に分散剤を添加してもよい。

湿式混合・粉砕後のスラリーを工程3においてスプレードライヤで噴霧乾燥させ、1～1000 μm 程度の顆粒を作製する。噴霧乾燥とは、微粒化装置を用いて乾燥室に微粒化したスラリーを供給し、乾燥させて球状粒子を得る方法である。なお、噴霧乾燥前には、スラリーにPVA溶液を固形分に換算して1wt%前後添加することが好ましい。

次に工程4で焼成を行う。この焼成によって層状結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物となる。ここでの焼成は、大気中や窒素雰囲気中、酸素雰囲気中で800℃～1100℃で10分から24時間行う。この焼成は2回以上行っても良い。そして、焼成後の粒子の粒子径を調整する場合には、焼成後工程5において解砕する。ここで、例えばナイロン等の樹脂でコートしたボールをメディアとして用いて、所望の粒度になるまで解砕を行う。

続いて工程6において大気中、窒素雰囲気中あるいは酸素雰囲気中で500～800℃で0.5時間から10時間の熱処理を行う。さらに工程7にて篩い分けをして粗大粒を分級することが望ましく、この様な工程を経て正極材料としたものである。

【0014】

以下、実施例について説明する。

（実施例1）

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:0.3:0.4:0.3$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉砕し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を1000℃、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂（ナイロン）コートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後、電気炉中600℃で4時間熱処理をし

た後、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級し、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粒子を合成した。

【0015】

(実施例2)

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=1:0.3:0.4:0.2:0.1$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト及び水酸化アルミニウムを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を 1000°C 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 600°C で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級し、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粒子を合成した。

10

【0016】

(実施例3)

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:0.2:0.5:0.3$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を 960°C 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 600°C で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級し、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粒子を合成した。

20

【0017】

(実施例4)

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:0.4:0.4:0.2$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を 950°C 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 600°C で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級し、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粒子を合成した。

30

【0018】

(実施例5)

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1.1:0.3:0.4:0.3$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を 1010°C 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 600°C で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級し、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粒子を合成した。

40

【0019】

(実施例6)

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1.1:0.3:0.4:0.3$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を 850°C 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 600°C で4時間熱処理を

50

した後、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級し、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粒子を合成した。

【0020】

(実施例7)

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:0.05:0.45:0.5$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を 900°C 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 600°C で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級し、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粒子を合成した。

10

【0021】

(比較例1)

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:0.3:0.4:0.3$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を 800°C 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 600°C で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級し、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粒子を合成した。

20

【0022】

(比較例2)

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:0.2:0.5:0.3$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を 800°C 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 600°C で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級し、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粒子を合成した。

30

【0023】

(比較例3)

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:0.4:0.4:0.2$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を 800°C 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 600°C で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級し、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粒子を合成した。

40

【0024】

(比較例4)

図1に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1.1:0.3:0.4:0.3$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を 1200°C 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 600°C で4時間熱処理

50

をした。

【0025】

(比較例5)

図1に従い、 $Li:Mn:Ni:Co=1:0.7:0.2:0.1$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を $1000^{\circ}C$ 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 $600^{\circ}C$ で4時間熱処理をした。

10

【0026】

(比較例6)

図1に従い、 $Li:Mn:Ni:Co=1:0.2:0.1:0.7$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を $900^{\circ}C$ 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにて樹脂(ナイロン)でコートしたボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 $600^{\circ}C$ で4時間熱処理をした。

【0027】

(比較例7)

図1に従い、 $Li:Mn:Ni:Co=1:0.3:0.4:0.3$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を $1000^{\circ}C$ 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにてジルコニアボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 $600^{\circ}C$ で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu m$ の篩に通して分級し、 $Li-Mn-Ni-Co$ 複合酸化物粒子を合成した。

20

【0028】

(比較例8)

図1に従い、 $Li:Mn:Ni:Co=1:0.3:0.4:0.3$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を $900^{\circ}C$ 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにてジルコニアボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 $600^{\circ}C$ で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu m$ の篩に通して分級し、 $Li-Mn-Ni-Co$ 複合酸化物粒子を合成した。

30

【0029】

(比較例9)

図1に従い、 $Li:Mn:Ni:Co=1:0.2:0.5:0.3$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を $960^{\circ}C$ 、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにてジルコニアボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中 $600^{\circ}C$ で4時間熱処理をした後、目開き $63\mu m$ の篩に通して分級し、 $Li-Mn-Ni-Co$ 複合酸化物粒子を合成した。

40

【0030】

(比較例10)

図1に従い、 $Li:Mn:Ni:Co=1:0.4:0.4:0.2$ の化学量論比で炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて

50

攪拌してスラリーを作製した。この原料スラリーをボールミルにより混合・粉碎し、スラリーをスプレードライヤで乾燥させた。得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を950℃、持続時間を4時間として焼成し、ボールミルにてジルコニアボールをメディアとして用いて解砕を行った。その後電気炉中600℃で4時間熱処理をした後、目開き63μmの篩に通して分級し、Li-Mn-Ni-Co複合酸化物粒子を合成した。

【0031】

次に、上記実施例及び比較例、従来例による正極活物質の特性評価を以下の手順で行った。まず、レーザー式粒度分布測定器（堀場製作所製 LA920）を用い、正極材（正極活物質）の粒度分布を測定した。分散媒をヘキサメタ燐酸ナトリウム0.2%水溶液とし、試料粉末を加え、超音波による分散を5分間行った後に測定した。平均粒径D50は体積基準の積算分布曲線上で50%の粒径とした。

次に、正極材、導電助材（炭素粉）、結着剤（8wt% PVdF/NMP）を重量比で85:2:10.5:4.3の割合でメノウ鉢にて混練しスラリー状の合材とした。得られた合材を厚さ20μmの集電体（Al箔）上に約200μm厚に塗布した。塗布した合材は乾燥後、所定の寸法（巾10mm、長さはおおよそ50mm）に切断し金型を用いて1.5×10⁴ t o n / m² の圧力でプレスした。得られた正極は十分に電解液（エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート=1:2、電解質1M-LiPF₆）に浸潤した後、セパレータ（25μm厚ポリエチレン）、金属リチウム対極と重ね合わせて試験用電池とした。セルが電気化学的に平衡になるように数時間程度放置してから、充放電測定装置に接続し、電池の放電容量の測定を行い、初回充放電効率、20サイクル劣化率を確認した。

【0032】

以上の実施例及び比較例について特性評価を行った結果を表1に、組成検討の結果を表2に示す。また、図2は初回充放電効率と20サイクル劣化率の関係を示し、●は実施例、▲は比較例である。図3は実施例と比較例の複合酸化物の組成を表すMn-Ni-(Co, Al) 3元状態図を示し、図中、二重線の内側は狙いの組成範囲、網かけ部分はさらに望ましい組成範囲であり、●は実施例、▲は比較例である。

【0033】

【表1】

	組成	焼成条件	初回充放電 効率(%)	20サイクル 劣化率(%)
実施例1	LiMn _{0.3} Ni _{0.4} Co _{0.3} O ₂	1000℃×4h	82.0	2.8
実施例2	LiMn _{0.3} Ni _{0.4} Co _{0.2} Al _{0.1} O ₂	900℃×4h	74.3	8.1
実施例3	LiMn _{0.2} Ni _{0.5} Co _{0.3} O ₂	960℃×4h	86.5	6.5
実施例4	LiMn _{0.4} Ni _{0.4} Co _{0.2} O ₂	950℃×4h	87.2	5.5
実施例5	Li _{1.1} Mn _{0.3} Ni _{0.4} Co _{0.3} O ₂	1010℃×4h	86.6	2.2
実施例6	Li _{1.1} Mn _{0.3} Ni _{0.4} Co _{0.3} O ₂	850℃×4h	76.3	5.0
実施例7	LiMn _{0.05} Ni _{0.45} Co _{0.5} O ₂	900℃×4h	78.0	7.2
比較例1	LiMn _{0.3} Ni _{0.4} Co _{0.3} O ₂	800℃×4h	68.1	12.0
比較例2	LiMn _{0.2} Ni _{0.5} Co _{0.3} O ₂	800℃×4h	67.5	14.1
比較例3	LiMn _{0.4} Ni _{0.4} Co _{0.2} O ₂	800℃×4h	61.0	19.8
比較例4	Li _{1.1} Mn _{0.3} Ni _{0.4} Co _{0.3} O ₂	1200℃×4h	評価不可能	評価不可能

【0034】

【表2】

	組成	焼成条件	問題点
比較例 5	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	$1000^\circ\text{C} \times 4\text{h}$	単相生成せず
比較例 6	$\text{LiMn}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$	$900^\circ\text{C} \times 4\text{h}$	高コスト

10

【 0 0 3 5 】

表 1 から明らかなように、初回充放電効率が低いものは良好なサイクル特性を示す。本実施例の正極材料の初回充放電効率はどれも 70 % 以上にあり、比較例の正極材料に比較して高い値を示した。また 20 サイクル劣化率も本実施例では 10 % 以下と良好な結果を示し、サイクル特性が改善されたことが分かる。これは、焼成温度に起因すると考えられる。比較例 1 ~ 3 では焼成温度が 850 °C 未満であり、反応不足のため結晶性が低く、初回充放電効率が低くなり、サイクル劣化がひどくなったものと考えられる。また、比較例 4 では焼成温度が 1100 °C を超えており、解砕が困難であり、評価不可能であった。また、比較例 5 においては、本発明の組成範囲外であり、Mn 含有量が多く本発明の製造方法によれば層状結晶構造単相の生成が困難である。比較例 6 は Co 含有量が多い組成であり、Co 原料が高価なため高コストとなり、実用性が低い。以上のことから本発明の組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ [M = Co、Al のうち少なくとも一種] で表される正極活物質は、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.35 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.65$ の範囲でかつ $x + y + z = 1$ の層状結晶構造を有する酸化物であることが望ましい。実施例 7 に示すように初回充放電効率が本発明の範囲にあれば良好なサイクル特性を示すが、比較例 6 と同様の理由で低コスト化を図り特性的にも満足できるものとしては、本発明の組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ [M = Co、Al のうち少なくとも一種] で表される正極活物質は、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.35 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲でかつ $x + y + z = 1$ の層状結晶構造を有する酸化物であることがさらに望ましい。

20

30

以上の結果より、本発明の製造条件に沿って製造したリチウム遷移金属複合酸化物をリチウム二次電池用正極材として用いた場合、良好なサイクル特性を得られた。また、本発明のリチウム二次電池用正極材二次粒子はその初回充放電効率が 70 % 以上のものであるが、本実施例 1、3 ~ 5 に見られるようによりサイクル特性を高める為には、前記初回充放電効率は 80 % 以上であることが望ましい。

次に、粒径制御の効果について、評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 3】

	焼成条件	解砕に用いた ボール	粒度分布 (μm)	平均粒径 D50(μm)	電極密度 (g/cm^3)
実施例 1	1000℃×4h	樹脂コートボール	1~17	3.2	2.76
実施例 2	900℃×4h	樹脂コートボール	0.8~9	2.9	2.52
実施例 3	960℃×4h	樹脂コートボール	1.5~12	2.7	2.72
実施例 4	950℃×4h	樹脂コートボール	1~10	2.5	2.69
実施例 5	1010℃×4h	樹脂コートボール	1~20	4.1	2.82
実施例 6	850℃×4h	樹脂コートボール	0.5~7	2.0	2.48
実施例 7	900℃×4h	樹脂コートボール	0.8~9	2.2	2.52
比較例 4	1200℃×4h	樹脂コートボール	3~40	7.9	評価不可能
比較例 7	1000℃×4h	ジルコニアボール	0.2~4	0.4	2.35
比較例 8	900℃×4h	ジルコニアボール	0.2~5	0.5	2.30
比較例 9	960℃×4h	ジルコニアボール	0.1~8	1.0	2.27
比較例 10	950℃×4h	ジルコニアボール	0.1~5	0.9	2.20

10

【0037】

以上の結果より、本発明の製造方法により解砕時に樹脂コートボールを用いて本発明の範囲に粒度分布、平均粒径を調整した正極材料によれば、電極密度において好ましい結果を得ることができた。しかし、比較例4~8のようにジルコニア製のメディアを使用して解砕した場合、解砕時に粒径が小さくなり過ぎ、電極密度が低下する結果となった。また、比較例4のように粒径、平均粒径が本発明の範囲を超えているものについては、解砕も困難であり、電極としての評価ができなかった。

20

以上の結果より、本発明の製造条件に沿って製造したリチウム遷移金属複合酸化物をリチウム二次電池用正極材として用いた場合、高い電極密度を得られた。また、本発明のリチウム二次電池用正極材二次粒子はその粒度分布が $0.5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、平均粒径D50が $1.8\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ の範囲にあるものである。

【0038】

30

【発明の効果】

本発明による非水系リチウム二次電池用正極活物質を用いることによってサイクル特性が良好で、電極密度の高い非水系リチウム二次電池を提供することが出来た。

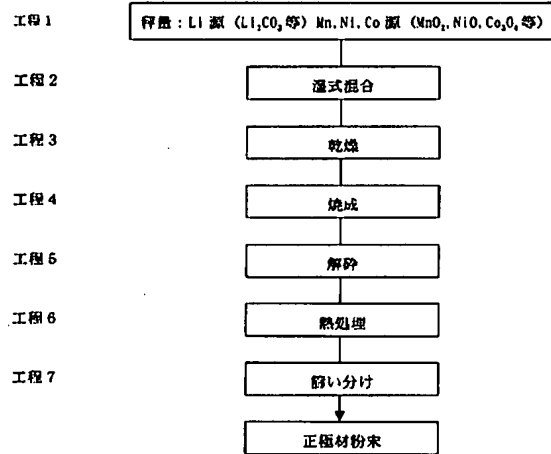
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による正極活物質の製造方法を示すフローチャートである。

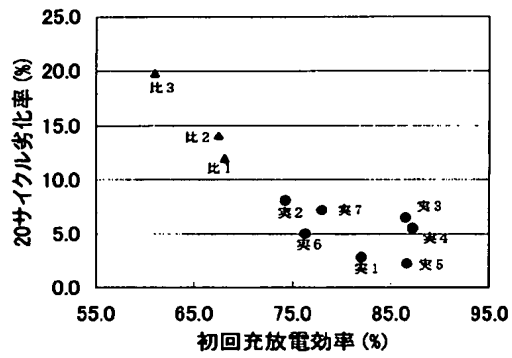
【図2】初回充放電効率とサイクル劣化率（20サイクル後）の関係を表すグラフである。

【図3】本発明の実施例及び比較例の複合酸化物の組成を表す3元状態図である。

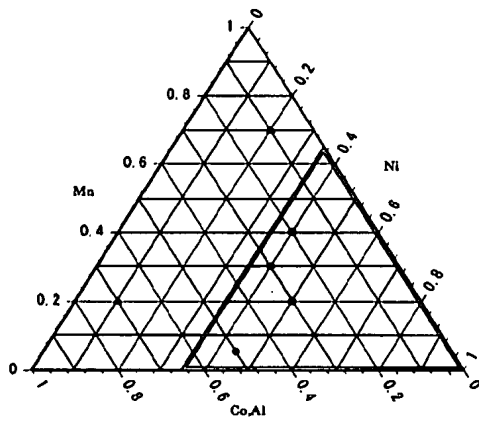
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL12 AM03 AM05 AM07 CJ01 CJ02 CJ08
CJ28 CJ30 DJ16 DJ17 HJ02 HJ05 HJ13 HJ14
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA07 CB12 FA17 FA19 GA02 GA05
GA06 GA10 GA27 GA28 GA29 HA02 HA05 HA13 HA14